

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-089160

(43)Date of publication of application : 03.04.2001

(51)Int.Cl.

C03B 8/04  
C03B 37/018  
// G02B 6/00

(21)Application number : 11-268730

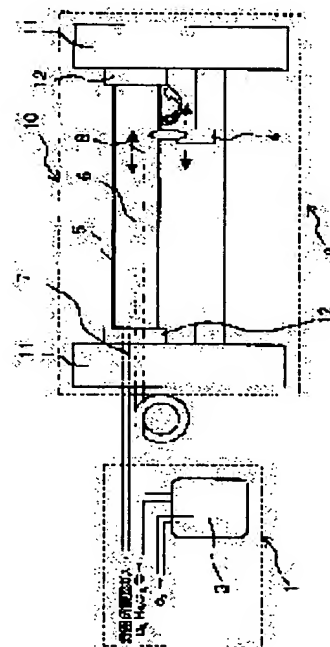
(71)Applicant : HOYA CORP

(22)Date of filing : 22.09.1999

(72)Inventor : OKADA KEIKO  
TANAKA AKIYOSHI**(54) METHOD FOR FORMING GLASS LAYER, METHOD FOR PRODUCING OPTICAL FIBER PREFORM, METHOD FOR PRODUCING OPTICAL FIBER, AND METAL CHEMICAL VAPOR DEPOSITION DEVICE****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for producing an optical fiber preform and optical fiber having a core and/or clad section little changing in composition or shape in the longitudinal (axial) direction.

**SOLUTION:** This method is for forming a glass layer over the inner peripheral area of a hollow tube, comprising steps of (1) reacting the gaseous stock for the glass layer, ejected into the hollow tube from a gaseous stock ejecting port moving in the longitudinal direction of the hollow tube, with oxygen to continuously deposit the resultant glass layer precursor over the inner peripheral area of the hollow tube in the longitudinal direction, and (2) heating the glass layer precursor to form the glass layer. The method of another invention for forming a glass layer over the inner peripheral area of a hollow tube, comprising a step of reacting the gaseous stock for the glass layer, ejected into the hollow tube from a gaseous stock ejecting port moving in the longitudinal direction of the hollow tube, with oxygen to continuously deposit the glass layer over the inner peripheral area of the hollow tube in the longitudinal direction. The method and device of still other invention are for producing a optical fiber preform and optical fiber using one of the above methods.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of

**BEST AVAILABLE COPY**

rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(1)特許出願公開番号

特開2001-89160

(P2001-89160A)

(43)公開日 平成13年4月3日(2001.4.3)

(51) Int.CL?

識別記号

FI

「テーマコート」(参考)

C O 3 B 8/04

**C O 3 B 8/04**

B 4G014

37,018

37/018

**B 4G021**

~~1~~ G O 2 B 6/00

356

G O 2 B 6:00

356A

審査請求 未請求 請求項の数27 OL (全 15 頁)

(21)出願番号 特願平11-268730

(22) 出願日 平成11年9月22日(1999.9.22)

(71)出願人 000113263

示一々株式会社

東京都新宿区中落合2丁目7番5号

(72)発明者 岡田 恵子

東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホ一  
ナ株式会社内

(72)發明者 田中 彰美

東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホ一  
ヤ株式会社内

(74) 代理人 100092835

弁理士 塩澤 寿夫 (外1名)

Fターム(参考) 4C014 A015

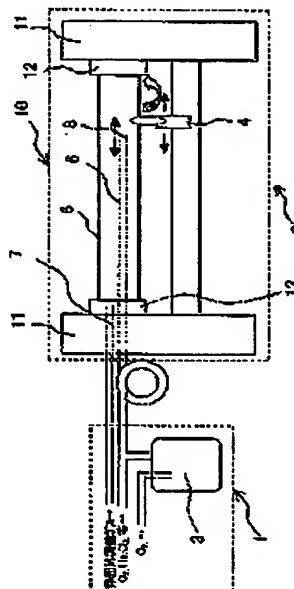
4G021 E802 E806 E813

(54) 【発明の名称】 ガラス層の形成方法、光ファイバー母材の製造方法及び光ファイバーの製造方法、並びに内付け化学気相堆積装置

(57)【要約】

【課題】 長手方向（軸方向）に沿って組成や形状の変動が極めて少ないコア及び／又はクラッド部を有する光ファイバー母材及び光ファイバーを製造する方法の提供。

【解決手段】 中空管の軸方向に移動する原料ガス噴出口から、ガラス層の原料ガスを前記中空管内部に噴出させ、噴出した原料ガスを酸素と反応させてガラス層前駆体を中空管内周面に中空管の軸方向に沿って連続的に堆積させる工程、及び前記ガラス層前駆体を加熱することによりガラス層を形成する工程を含む中空管内周面にガラス層を形成する方法。中空管の軸方向に移動する原料ガス噴出口から、ガラス層の原料ガスを前記中空管内部に噴出させ、噴出した原料ガスを酸素と反応させてガラス層を中空管内周面に中空管の軸方向に沿って連続的に堆積させる工程を含む中空管内周面にガラス層を形成する方法。これらの方法を利用する光ファイバー母材及び光ファイバーを製造する方法及び装置。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 中空管内周面にガラス層を形成する方法であって、中空管の軸方向に移動する原料ガス噴出口から、ガラス層の原料ガスを前記中空管内部に噴出させ、噴出した原料ガスを酸素と反応させてガラス層前駆体を中空管内周面に中空管の軸方向に沿って連続的に堆積させる工程、及び前記ガラス層前駆体を加熱することによりガラス層を形成する工程を含む方法。

【請求項2】 原料ガス噴出口の移動速度と原料ガス噴出口からの原料ガスの噴出量とを、ガラス層前駆体の堆積量が中空管の軸方向で均一になるように調整する請求項1に記載の方法。

【請求項3】 原料ガス噴出口の移動を定速で行い、かつ原料ガスの噴出を定量的に行う請求項1または2に記載の方法。

【請求項4】 少なくとも原料ガス噴出口付近の中空管を、原料ガスが酸素と反応してガラス層前駆体に変換され得るに十分な温度で加熱する請求項1～3のいずれか1項に記載の方法。

【請求項5】 前記中空管の加熱を、外部から局所的に行う請求項4に記載の方法。

【請求項6】 前記中空管の加熱位置と前記原料ガス噴出口との距離を一定に保ちながら前記ガラス層前駆体を堆積させる請求項5に記載の方法。

【請求項7】 ガラス層前駆体の堆積を2回以上行って、ガラス層前駆体を積層させた後、ガラス層を形成する請求項1～6のいずれか1項に記載の方法。

【請求項8】 前記ガラス層形成のために行うガラス層前駆体の加熱を1400～2200℃の範囲の温度で行う請求項1～7のいずれか1項に記載の方法。

【請求項9】 前記中空管の加熱を、外部から局所的に行う請求項8に記載の方法。

【請求項10】 前記ガラス層前駆体形成後、ガラス層形成前に、ガラス層前駆体に発光物質又はその前駆体を添加し、次いでガラス層前駆体の加熱を行い、発光物質を含むガラス層を形成する請求項1～9のいずれかに記載の方法。

【請求項11】 前記原料ガスが発光物質又はその前駆体を含む請求項1～9のいずれかに記載の方法。

【請求項12】 コア用ガラスとクラッド用ガラスを有する光ファイバー母材の製造方法において、請求項1～9のいずれか一項に記載の方法でクラッド用ガラスからなるガラス層を中空管内周面に形成し、次いで請求項10又は11に記載の方法でコア用ガラスからなるガラス層をクラッド用ガラスからなるガラス層上に形成するか、または、クラッド用ガラスからなるガラス層を有する中空管内周面に請求項10又は11に記載の方法でコア用ガラスからなるガラス層を形成し、次いで中空管を中実化して前記母材を得ることを特徴とする方法。

【請求項13】 中空コアファイバー用の光ファイバー

母材の製造方法において、請求項1～11のいずれか一項に記載の方法でクラッド用ガラスからなるガラス層を中空管内周面に形成することで中空状の前記母材を得ることを特徴とする方法。

【請求項14】 請求項12または13に記載の方法で光ファイバー母材を作製し、前記母材を加熱、線引きして光ファイバーを製造する方法。

【請求項15】 中空管内周面にガラス層を形成する方法であって、中空管の軸方向に移動する原料ガス噴出口から、ガラス層の原料ガスを前記中空管内部に噴出させ、噴出した原料ガスを酸素と反応させてガラス層を中空管内周面に中空管の軸方向に沿って連続的に堆積させる工程を含む方法。

【請求項16】 原料ガス噴出口の移動速度と原料ガス噴出口からの原料ガスの噴出量とを、ガラス層の堆積量が中空管の軸方向で均一になるように調整する請求項15に記載の方法。

【請求項17】 原料ガス噴出口の移動を定速で行い、かつ原料ガスの噴出を定量的に行う請求項15または16に記載の方法。

【請求項18】 少なくとも原料ガス噴出口付近の中空管を、原料ガスが酸素と反応してガラス層が形成され得るに十分な温度で加熱する請求項15～17のいずれか1項に記載の方法。

【請求項19】 前記中空管の加熱を、外部から局所的に行う請求項18に記載の方法。

【請求項20】 前記中空管の加熱位置と前記原料ガス噴出口との距離を一定に保ちながら前記ガラス層を堆積させる請求項19に記載の方法。

【請求項21】 ガラス層の堆積を2回以上行って、ガラス層を積層させる請求項15～20のいずれか1項に記載の方法。

【請求項22】 前記原料ガスが発光物質又はその前駆体を含む請求項15～21のいずれかに記載の方法。

【請求項23】 コア用ガラスとクラッド用ガラスを有する光ファイバー母材の製造方法において、請求項15～21のいずれか一項に記載の方法でクラッド用ガラスからなるガラス層を中空管内周面に形成し、次いで請求項22に記載の方法でコア用ガラスからなるガラス層をクラッド用ガラスからなるガラス層上に形成するか、または、クラッド用ガラスからなるガラス層を有する中空管内周面に請求項22に記載の方法でコア用ガラスからなるガラス層を形成し、次いで中空管を中実化して前記母材を得ることを特徴とする光ファイバー母材の製造方法。

【請求項24】 中空コアファイバー用の光ファイバー母材の製造方法において、請求項15～22のいずれかに記載の方法でクラッド用ガラスからなるガラス層を中空管内周面に形成することで中空状の前記母材を得ることを特徴とする光ファイバー母材の製造方法。

【請求項25】 請求項23または24に記載の方法で光ファイバー母材を作製し、前記母材を加熱、線引きして光ファイバーを製造する方法。

【請求項26】 中空管内周面に堆積物を形成するための化学気相堆積装置であって、前記中空管を保持する保持部、保持された中空管を該中空管の軸の周りに回転させる回転部、保持された中空管の内部に挿入可能であり、その先端に前記堆積物の原料ガスを中空管内部に供給する原料ガス噴出口を有する原料ガス供給用チューブであって、前記原料ガス噴出口が、中空管に挿入された状態で該中空管の軸方向に該中空管に対して相対的に移動可能であるチューブ、前記中空管の内部を排気する排気部、及び前記保持された中空管に対して相対的に移動可能であって該中空管を外側から局所的に加熱する加熱手段とを有する装置。

【請求項27】 加熱手段と原料ガス噴出口との中空管に対する相対的移動を、追動して行い得る請求項26に記載の装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

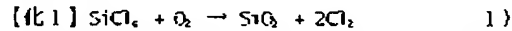
【発明の属する技術分野】本発明はMCVD法（内付け化学気相堆積法）による、中空管内周面にガラス層を形成する方法、ガラス（光）ファイバー母材の製造方法及び製造装置に関し、特に、レーザー発振用及び光増幅器用に発光物質を添加した光ファイバーの作製法に関する技術分野に属するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、光通信技術分野においては、伝送用光ファイバーとして極低損失である石英系光ファイバーが使用されている。また、光ファイバーに発光物質としてPr、Yb、Nd、Er等の希土類元素を添加することで、非常に効率の高い発振器や増幅器を作製することも知られている。ファイバー内に入射された光が全反射を起こしながらコア層を伝播するために、中心部には屈折率が高いコア層を持ち、その外周にコア層に比べて屈折率の低いクラッド層を持った光ファイバープリフォームが製造されている。石英系光ファイバーではいずれの層でも主成分はシリカガラス（SiO<sub>2</sub>）であるが、コア層では屈折率を上昇させる為にゲルマニウム（Ge）などが添加され、クラッド層では屈折率を低下させるためにフッ素（F）、ホウ素（B）などが添加され、また、製造時のガラス化温度を下げる等の目的のためにリン（P）が添加されている。通常の光通信用の石英系光ファイバーでは伝搬光をコア層内で全反射させる目的のためだけに、コア層の屈折率を相対的に上げることのできるGeを添加した光ファイバーが用いられる。しかし、ファイバーレーザー用あるいは光増幅器用等の新たな機能を追加することを目的として、コア及び/又はクラッド層内にPr、Yb、Nd、Er等の希土類元素が添加されたファイバーが用いられている。

【0003】石英系光ファイバーのプリフォーム作製方法としては、内付け化学気相堆積法（MCVD法）、外付け気相堆積法（OVD法）、電気気相堆積法（VAD法）等がある。石英管内へのガス流量の時間領域での調節による堆積化合物組成制御の容易さ、及び酸水素バーナーによるチューブ表面温度制御による堆積制御の容易さ、等の点からMCVD法による製造が広く行なわれている。ここでMCVD法によるファイバープリフォーム製造方法について概略を示す。図1にMCVD装置の全体概略図を示す。MCVD装置はガラス用原料供給装置部分1と石英管5を装着したガラス旋盤部分2から構成される。ガラス用原料供給部分にはSiCl<sub>4</sub>、GeCl<sub>4</sub>、POCl<sub>3</sub>等の液体塩化物原料3が充填された各容器が設置され、容器内に酸素ガスを供給し液体をバブリングする事によって液体原料を気相化させてプロセス用の原料ガスを得る。これらの原料ガスを酸素ガス等のキャリアガスとともにガラス旋盤部分に装着した石英管内に供給する。ガラス旋盤には、酸水素バーナー等の加熱反応源4が設置され、装着した石英管5を軸方向に回転しながら管外部から反応させる構造である。石英管内では供給された各塩化物原料ガスと酸素ガスとが、例えば、式1）で示される反応を起こし、酸化物微粒子が形成される。

【0004】



【0005】生成された酸化物微粒子は石英管内に多孔質状のスートとして堆積される。堆積したスートをさらに高温で処理する事により、焼結され透明なガラス体になることができる。石英管内にこれらガラス組成体を形成した後に、石英管の軟化温度付近の高温で加熱することにより、中空状の石英管が中実化されロッド状のファイバープリフォームを作製することができる。MCVD法の長所は以下の3点に要約できる。

（1）プリフォーム作製工程が密閉系に近い状態で行えるため、不純物混入による吸収損失を無視しうる程度に低下出来る。

（2）薄い層状にガラスを合成するため、気泡の取り込みが少なく散乱損失を減少出来る。

（3）プリフォーム半径方向に屈折率分布を容易に形成できる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、実用上の観点からは多くの問題が残されている。そのなかでも特に、（1）長手方向のガラス組成が一定でない

（2）堆積量が限定される

（3）発光物質等の添加量が限定されるの3点が重要である。尚、従来のMCVD法におけるコア及び/又はクラッド層に発光物質である希土類元素を添加する一般的な方法としては、希土類化合物の溶液を浸漬する方法、及び希土類化合物を気相化させる方法が知られている。

【0007】上記第一の問題点は、MCVD法では気相状態

のガラス原料が石英管の一端から導入され他端から排出される間に、その一部が上記酸素と反応し堆積するため、上流と下流とで原料ガス流の成分比率や量が変化することに起因する。そのため、プリフォームの長手方向でガラス組成や堆積量にバラツキが生じ、線引きされたファイバーのコア及び／又はクラッドの形状や屈折率に変動が生じてしまう。さらに、同様の理由から、添加した発光物質濃度の長手方向での分布が生じてしまう。甚だしい場合には、ファイバー形状や屈折率変動のため、光伝播構造が変化し損失の原因になる場合すらある。又、発光物質の濃度が長手方向で異なるため、発振及び増幅特性がファイバーの場所により異なってしまう、安定した特性が得られないことも問題であった。

【0008】第二の問題点はマルチモードファイバーを作製する場合に特に重要となる。MVD法でマルチモードファイバー用プリフォームを作製する場合、コア径を大きくするためにコアガラス成分を多重に堆積する必要がある。従来法では1回の掃引で堆積出来るストが薄い。ため、加熱源を掃引して堆積する回数を増やし(例えば、6回程度)、コアガラス層を厚くする必要があった。しかし、ここで問題となるのは、堆積を何度も繰り返す間にガラス層がしばしば剥がれ落ち、形成するコアクラッド構造がくずれてしまうため損失が増大し、甚だしい場合は全く光が伝播しない事態が生じてしまうことである。

【0009】第三の問題は、第二の問題と関連する。発光物質等を添加する場合、気相添加では第二の問題と同様の状況で、一度に添加できる量が限られてしまう。又、液相で添加する場合、堆積したガラス層に発光物質を含む液を浸漬して取り込ませるために、ガラス堆積量が少なければ発光物質等の添加量が限られてしまう。その結果、発光物質等の高濃度添加が困難であった。以上の様に、従来のMVD法ではプリフォーム長手方向に組成や形状の変動の無いもの、コア径の大きいもの及び発光物質を高濃度で添加したものを作製することが困難であった。

【0010】そこで本発明の目的は、中空管の内周面の長手方向(軸方向)に沿って組成や形状の変動が極めて少ないガラス層を形成する方法、並びにその方法を用いた光ファイバー母材の製造方法、この製造方法によれ得られた母材から光ファイバーを製造する方法を提供することにある。加えて本発明の目的は、長手方向(軸方向)に沿って組成や形状の変動が極めて少ないガラス層を中空管の内周面に形成するための装置を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、中空管内周面にガラス層を形成する方法であって、中空管の軸方向に移動する原料ガス噴出口から、ガラス層の原料ガスを前記中空管内部に噴出させ、噴出した原料ガスを酸素と反

応させてガラス層前駆体を中空管内周面に中空管の軸方向に沿って連続的に堆積させる工程、及び前記ガラス層前駆体を加熱することによりガラス層を形成する工程を含む方法(以下、第1のガラス層の形成方法という)に関する。また本発明は、中空管内周面にガラス層を形成する方法であって、中空管の軸方向に移動する原料ガス噴出口から、ガラス層の原料ガスを前記中空管内部に噴出させ、噴出した原料ガスを酸素と反応させてガラス層を中空管内周面に中空管の軸方向に沿って連続的に堆積させる工程を含む方法(以下、第2のガラス層の形成方法という)に関する。

【0012】さらに本発明は、コア用ガラスとクラッド用ガラスを有する光ファイバー母材の製造方法において、上記本発明の第1または第2のガラス層の形成方法でクラッド用ガラスからなるガラス層を中空管内周面に形成し、次いで上記本発明の第1または第2のガラス層の形成方法でコア用ガラスからなるガラス層をクラッド用ガラスからなるガラス層上に形成するか、または、クラッド用ガラスからなるガラス層を有する中空管内周面上に上記本発明の第1または第2のガラス層の形成方法でコア用ガラスからなるガラス層を形成し、次いで中空管を中実化して前記母材を得ることを特徴とする方法に関する。加えて本発明は、中空コアファイバー用の光ファイバー母材の製造方法において、上記本発明の第1または第2のガラス層の形成方法でクラッド用ガラスからなるガラス層を中空管内周面に形成することで中空状の前記母材を得ることを特徴とする方法に関する。さらに本発明は、上記本発明の方法で光ファイバー母材を作製し、前記母材を加熱、線引きして光ファイバーを製造する方法に関する。

【0013】また、本発明は、中空管内周面に堆積物を形成するための化学気相堆積装置であって、前記中空管を保持する保持部、保持された中空管を該中空管の軸の周りに回転させる回転部、保持された中空管の内部に挿入可能であり、その先端に前記堆積物の原料ガスを中空管内部に供給する原料ガス噴出口を有する原料ガス供給用チューブであって、前記原料ガス噴出口が、中空管に挿入された状態で該中空管の軸方向に該中空管に対して相対的に移動可能であるチューブ、前記中空管の内部を排気する排気部、及び前記保持された中空管に対して相対的に移動可能であって該中空管を外部から局所的に加熱する加熱手段とを有する装置に関する。

【0014】本発明の方法では、MVD法において、可動式原料供給チューブの先端にある原料ガス噴出口から原料ガスを噴出させ、原料ガス噴出口と反応堆積部との間の距離を常に一定に保つことにより、堆積条件を中空管の軸方向で均一化し、均質な多孔質層(前駆体)又はガラス層の形成を可能にしている。又、原料ガスを反応堆積部に直接供給するため、原料ガスは原料ガス噴出口から噴出直後に加熱反応させることができ、一回の掃引で

多重のガラス層を堆積させることができるという利点がある。以下本発明をさらに具体的に説明する。

#### 【0015】

【発明の実施の形態】図2に本発明の方法で使用する装置を示す。この装置は、中空管5の内周面に堆積物を形成するための化学気相堆積装置10である。装置10は、中空管5をその両端で保持する保持部11、保持された中空管5を中空管5の軸の周りに回転させる回転部12、保持された中空管5の内部に挿入可能であり、その先端に堆積物の原料ガスを中空管5の内部に供給する原料ガス噴出口8を有する原料ガス供給用チューブ6を有する。原料ガス噴出口8は、中空管5に挿入された状態で該中空管の軸方向に該中空管に対して相対的に移動可能である。さらに装置10は、中空管5の内部を排気する排気部（図示せず）、及び保持された中空管5に対して相対的に移動可能であって該中空管を外部から局所的に加熱する加熱手段4を有する。中空管5は、例えば、石英管であることができ、加熱手段4は、酸水素バーナーであることができる。

【0016】本発明を実施するためのプリフォーム作製系は、上記のように、石英ガラス管の両端を支持し回転させるガラス旋盤、所望のガラス原料の組成に混合する原料ガス供給系、石英ガラス管を外部から加熱するための移動加熱源を有する装置で実施される。但し、これらは、従来のMOCVD装置の基本構成に他ならない。又、ガラス旋盤、加熱バーナー、も従来のMOCVD装置のものをそのまま利用することが出来る。本発明によって前記課題を解決するためには、原料ガス供給チューブの可動及び移動速度の制御機能を備えれば良い。ここで、原料ガス供給チューブは、少なくとも最低1本の可動管からなるが、目的に応じて複数使用することが可能である。例えば、酸素ガスやHeガス等のキャリアーガスは原料ガスと共に可動管から供給しても良いし、一部は雰囲気制御ガスとして、別のチューブからも供給しても良い。この場合、雰囲気制御ガス供給チューブは固定されたものでも良い。

【0017】さらに、後述のように、例えば、発光物質をスプレー法（特開平5-330842）で添加する場合にも可動管を用いることが出来る。この液相添加用可動管は原料ガス供給管と同じものであっても良いが、管に付着した液の残さが飛沫となる恐れがあるため、乾燥・焼結等の後工程では別のチューブを使用する方が望ましい。これら複数本のチューブは図2で示す様にお互い平行に並べられたものでも良いし、図3で示す様に多重管になっているものでも良い。原料供給チューブの材質は、MOCVD工程の間熱変形や化学変化を起こさないものが要求される。噴出口の形状が熱変形により変化すると、ガスや発光物質含有液の流量制御が困難になるからである。又、チューブが曲がると堆積物に触れる危険性が生じ、異物発生や甚だしい場合はファイバー構造の破壊を起こす。

又、チューブの材質が化学変化により浸食されると耐久性劣化により異物粒子が堆積物上に落下し重大な組成変動を起こすからである。尚、本発明の装置においては、上記構成要素をCPU制御し、かつ人的誤差を除くためのコンピュータを導入し自動化を計ることが望ましい。

【0018】本発明の第1のガラス層の形成方法においては、中空管5の軸方向に移動する原料ガス噴出口8から、ガラス層の原料ガスを前記中空管5の内部に噴出させ、噴出した原料ガスを、キャリアーガスとして供給されている酸素と反応させて、ガラス層前駆体を中空管5の内周面に中空管の軸方向に沿って連続的に堆積させる。中空管5の軸方向に移動する原料ガス噴出口8から、ガラス層の原料ガスを前記中空管5の内部に噴出させることで、ガラス層前駆体の堆積位置の近傍に原料ガスを供給でき、堆積工程当たりのガラス層前駆体の堆積量を増加させ、かつ堆積量をコントロールすることが容易になる。さらに、原料ガス噴出口の移動速度と原料ガス噴出口からの原料ガスの噴出量とは、ガラス層前駆体の堆積量が中空管の軸方向で均一になるように調整することが好ましい。ガラス層前駆体の堆積量が中空管の軸方向で均一になるように調整する目的で、例えば、原料ガス噴出口の移動を定速で行い、かつ原料ガスの噴出を定量的に行うことができる。原料ガスの中空管内部への噴出量及び原料ガス噴出口の移動速度は、原料ガスの組成や堆積のための加熱条件等を考慮して適宜決定できる。

【0019】原料ガス噴出口付近の中空管は、原料ガスが酸素と反応してガラス層前駆体に変換され得るに十分な温度で加熱する。原料ガスが酸素と反応してガラス層前駆体に変換され得るに十分な温度とは、例えば、1000～2000℃の範囲である。この中空管の加熱は、図2に示すように加熱手段4を用いて中空管の外部から局所的に行うことができる。ガラス層前駆体の堆積量は、原料ガスの供給量とともに、堆積位置の加熱条件によっても変化する。そのため、上記の場合、中空管の加熱位置（堆積位置）と前記原料ガス噴出口との距離を一定に保ちながら前記ガラス層前駆体を堆積させることが、ガラス層前駆体の堆積条件を一定にし、ガラス層の組成及び量を一定に保つという観点から好ましい。

【0020】ガラス層前駆体の堆積は、所望により2回以上行い、ガラス層前駆体を積層させることができる。ガラス層前駆体の堆積の繰り返し回数は、形成されるガラス層の厚みに応じて適宜決定できる。尚、本発明の方法により1回の堆積で得られる厚みは、例えば、0.1～1.0μm程度である。ガラス層前駆体を積層させた後に、ガラス層前駆体積層を加熱してガラス層を形成する。ガラス層形成のために行うガラス層前駆体の加熱は、ガラスの組成により変化するが、例えば、1400～2200℃の範囲の温度で行うことが適当である。ガラス層前駆体の加熱のために行う中空管の加熱は、ガラス層前駆体の堆積の場合と同様に、図2に示すように加熱手段4を用いて中

空管の外部から局所的に行うことができる。

【0021】また本発明の第2のガラス層の形成方法では、中空管の軸方向に移動する原料ガス噴出口8から、ガラス層の原料ガスを前記中空管5の内部に噴出させ、噴出した原料ガスを、キャリアーガスとして供給される酸素と反応させてガラス層を中空管内周面に中空管の軸方向に沿って連続的に堆積させる。中空管5の軸方向に移動する原料ガス噴出口8から、ガラス層の原料ガスを前記中空管5の内部に噴出させることで、ガラス層の堆積位置の近傍に原料ガスを供給でき、堆積工程当たりのガラス層の堆積量を増加させ、かつ堆積量をコントロールすることが容易になる。さらに、原料ガス噴出口の移動速度と原料ガス噴出口からの原料ガスの噴出量とは、ガラス層の堆積量が中空管の軸方向で均一になるように調整することが好ましい。ガラス層の堆積量が中空管の軸方向で均一になるように調整する目的で、例えば、原料ガス噴出口の移動を定速で行い、かつ原料ガスの噴出を定量的に行うことができる。原料ガスの中空管内部への噴出量及び原料ガス噴出口の移動速度は、原料ガスの組成や堆積のための加熱条件等を考慮して適宜決定できる。

【0022】この中空管の加熱は、図2に示すように加熱手段4を用いて中空管の外部から局所的に行うことができる。この場合、中空管の加熱位置と前記原料ガス噴出口との距離を一定に保ちながら前記ガラス層前駆体を堆積させることが、ガラス層の堆積条件を一定にし、ガラス層の組成及び量を一定に保つという観点から好ましい。

【0023】ガラス層の堆積は、所望により2回以上行い、ガラス層を積層させることができる。ガラス層の堆積の繰り返し回数は、形成されるガラス層の厚みに応じて適宜決定できる。ガラス層形成のための加熱は、ガラスの組成により変化するが、例えば、1400～2200℃の範囲の温度で行うことが適当である。

【0024】上記方法を、図2を用いてさらに説明する。中空管（石英管）をガラス旋盤に装着し、 $\text{SiCl}_4$ 、 $\text{SiF}_4$ 、 $\text{POCl}_3$ などの原料ガスを酸素ガス等のキャリアーガスと共に、ガラス用原料供給装置1から石英管内に供給し、石英管外部から酸素素バーナー4で加熱して酸素と反応させて、例えば、ガラス層前駆体またはガラス層を堆積する。この時、原料ガス供給用チューブ6をバーナー4と共に移動し、常に噴出口を堆積反応が最も盛んな箇所から一定の距離にある様にするのが好ましい。酸素素ガス等のキャリアーガスは、原料ガスと共に可動管6から供給することができるが、図2に示すように、一部を雰囲気制御ガスとして原料ガス供給管6とは別の管7から供給しても良い。この場合、雰囲気制御ガス供給管7は必ずしも可動である必要は無く石英管の片端（上流側）に固定したもので良い。

【0025】本発明の第1のガラス層の形成方法では、

ガラス層前駆体形成後、ガラス層形成前に、ガラス層前駆体に発光物質又はその前駆体を添加し、次いで得られた発光物質を含有するガラス層前駆体の加熱を行うことで、発光物質を含むガラス層を形成することができる。または、前記原料ガスに発光物質又はその前駆体を含むガスを用いることでも、発光物質を含むガラス層を形成することができる。また、本発明の第2のガラス層の形成方法では、前記原料ガスに発光物質又はその前駆体を含むガスを用いることで、発光物質を含むガラス層を形成することができる。発光物質及びその前駆体は、公知の物から適宜選択することができる。

【0026】上記ガラス層前駆体への発光物質の添加は、例えば、特開平5-330842号公報や特開平9-2866号公報に記載の溶液浸漬法を用いることができる他、特開平10-371754号に記載の方法を用いることもできる。特開平10-371754号に記載の方法を用いる場合、ガラス層前駆体の層に、発光物質または発光物質を含有する媒体を噴霧する。発光物質または発光物質を含有する媒体の噴霧は、中空管内に挿入し、この中空管に対して相対的に移動するノズルの先端付近から行うことにより可能である。このようにノズル先端から発光物質または発光物質を含有する媒体を噴霧することで、均質に発光物質を添加することができる。特に、発光物質または発光物質を含有する媒体の噴霧は、中空管の軸方向における発光物質の含有量が均一になるようにすることが好ましい。そのような観点から、上記ノズル先端の移動速度を一定とし、かつノズル先端からの発光物質または発光物質を含有する媒体の噴霧を定量的に行うことが好ましい。

【0027】上記のように希土類元素等の発光物質を液相で添加する場合は、予め調合した希土類元素を含むアルコール等の溶液を管内に流し込んで多孔質のガラス層前駆体に溶液を浸漬させ、その後、塩素ガス等を流しながら管内を乾燥して溶媒を蒸発させて希土類元素等の発光物質を添加することが適当である。さらに、得られた発光物質を含有するガラス層前駆体を高温で加熱焼結することで、透明ガラス体の層にすることができる。

【0028】上記のように、レーザー発振用又は光増幅用に発光物質を添加する方法としては、例えば、溶液添加の方法としては特開平5-330842のスプレー法、特開平9-142866等がある。いずれも石英管内壁に多孔質層を形成した後、予め調合した希土類元素を含むアルコール等の溶液を管内に流し込んで溶液浸漬を行ない、その後、塩素ガス等を流しながら管内を乾燥して溶媒を蒸発させ多孔質層内に希土類元素を添加するという方法である。一方、気相添加の方法としては、Journal of American Ceramic Society Vol.73, No.12 (1990) p.3537-3556あるいは特開平9-25135等で紹介されている。代表的な方法は石英管内に通常のプリフォーム形成部分とは別に、希土類元素を含む粉末を充填した部分を形成し、管外部



から粉末部分を高温で加熱することにより気相化した希土類ガスを発生し、酸素等のキャリアガスとともにプリフォーム形成部分にガスを供給する。その結果、ファイバープリフォーム部分では希土類元素が堆積し、希土類添加コアが得られる。

【0029】原料ガスに発光物質又はその前駆体を含むガスを用いる場合、チューブ6を同様に移動しつつ、クラッド層表面に $\text{SiCl}_4$ 、 $\text{GeCl}_4$ 、発光物質などのコアガラスの原料ガスを酸素ガス等のキャリアガスと共に石英管内に供給し、発光物質を含有するガラス層前駆体またはガラス層を形成することができる。発光物質を含有するガラス層前駆体は上記のように、高温で加熱焼結することで、透明ガラス体の層にすることができる。最後に石英管を中実化してファイバープリフォームを作製する。この様に、発振用や増幅用光ファイバの作製では、コア及び又はクラッド層堆積の際原料ガスに発光物質を含む成分を添加しても良いし、液層に浸すことにより添加することも出来る。例えば上記特開平5-330842に開示されているようなスプレー法で添加しても良い。

【0030】本発明のガラス層の形成方法を用いることで、コア用ガラスとクラッド用ガラスを有する光ファイバー母材の製造することができる。例えば、本発明の第1または第2のガラス層の形成方法でクラッド用ガラスからなるガラス層を中空管内周面に形成し、次いで本発明の第1または第2のガラス層の形成方法でコア用ガラスからなるガラス層をクラッド用ガラスからなるガラス層上に形成し、その後、中空管を中実化することで、光ファイバー母材を得ることができる。あるいは、公知の方法等で成形したクラッド用ガラスからなるガラス層を有する中空管内周面に本発明の第1または第2のガラス層の形成方法でコア用ガラスからなるガラス層を形成し、その後、中空管を中実化することでも、光ファイバー母材を得ることができる。

【0031】また、本発明のガラス層の形成方法を用いることで、中空コアファイバー用の光ファイバー母材を製造することもできる。例えば、本発明の第1または第2のガラス層の形成方法でクラッド用ガラスからなるガラス層を中空管内周面に形成することで中空状の光ファイバー母材を製造することができる。

【0032】本発明の方法では、可動な原料供給チューブで噴出する事により、従来法と比較して、原料ガスは常に同じ条件で反応し、多孔質コア及びクラッド層の均質な堆積が可能であること、原料ガスは供給管から噴出した後直ちに熱反応し堆積するため所望の組成や添加量及び堆積量からのずれが無くなり安定化されること、管内を流動する間の吸着や不完全な反応による原料の消費が無くなるため使用原料ガスを最小限に抑える事ができ過剰の成分添加層が形成されないこと、原料ガスが噴出直後に熱反応するので多量かつ効率良く堆積されること等の特徴を持っている。

【0033】本発明は、光ファイバのプリフォームをMCVD法で製造する方法である。本発明における、光ファイバのコア及びクラッドガラスの組成は従来から知られたものであって、特に制限はない。例えば、 $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$ 、 $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 、等のガラスを挙げることが出来る。本発明は、上記本発明の方法で製造された光ファイバー母材を加熱し、線引きして光ファイバーを製造する方法を包含する。光ファイバー母材の加熱及び線引きは、常法に従って行うことができる。本発明の製造方法により得られる光ファイバーは、コア及びクラッドのガラス組成が軸方向に均一であり、また発光物質を含有する場合は、発光物質の含有量も軸方向に均一であり、かつ発光物質の含有量も、従来より多くすることもできる。

【0034】

【実施例】以下本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。尚、表1及び表2には、各実施例の操作条件を、また表3には得られたファイバーの特性をそれぞれ示す。

【0035】実施例 1

20 外径25mm、内径21mm、長さ1mの石英管をスタート管としてMCVD装置のガラス旋盤に両端を支持し回転させ、原料ガス供給管を軸方向に移動できる様セットし、以下の工程以下の工程でプリフォームを作製した。スタート石英管内に $\text{C}_2\text{F}_6$ ガス20sccmを供給し、酸素素バーナーで約1500°Cで加熱して石英管内をエッチング洗浄した。

1) スタート石英管内に、軸方向に移動できる原料ガス供給用石英管を介して、酸素ガス $\text{O}_2$ (1000sccm)とともに、クラッド層の原料ガスである $\text{SiCl}_4$ (400sccm)、 $\text{SiF}_4$ (400sccm)ガスを供給した。

30 2) このスタート石英管の外壁を酸素素炎で約1600°Cに加熱することにより、スタート石英管内のガラス原料が熱酸化反応でガラス微粒子として内壁に堆積した。

3) 酸素素炎と原料ガス供給用石英管の噴出口の間隔を常に20cmに保ちつつ両者を軸方向に5回繰り返し掃引してスタート管内に多層状にクラッドガラス層を堆積した。

4) 前記スタート石英管内に、 $\text{SiCl}_4$ (200sccm)、 $\text{GeCl}_4$ (200sccm)、 $\text{Cl}_2$ (70sccm)、 $\text{He}$ (1500sccm)、 $\text{O}_2$ (400sccm)ガスを石英管内に流し、酸素素炎と原料ガス供給用石英管を4)と同様に1回掃引して、約1800°Cでコアガラスを堆積した。

5)  $\text{O}_2$ (400sccm)ガスを流し、4)と同様に酸素素炎と原料ガス供給用石英管を4回掃引して、約2000°Cで高温加熱しながら石英管を中実化してプリフォームロッドを作製した。

6) 上記の工程によって得られたプリフォームから作製されたシングルモードファイバーの特性の測定結果を表3に示す。得られたファイバーの特性に、ファイバー位置による変動が無く、プリフォームの段階で、軸方向に均質・一様にコア及びクラッド層が形成されていること

が確認された。

7) 一方上記、4)～7)工程の繰引において、原料ガス供給用石英管をスタート管の一端に固定したまま原料ガスを流して堆積・焼結したものは、表3で示される様に、ファイバー線引きの前半部から後半に至るに従い伝播特性やコア径が少しずつ変動していることが認められ、特に後部のファイバーは、仕様を満たさないものであった。

#### 【0036】実施例 2

外径25mm、内径21mm、長さ1mの石英管をスタート管としてMVD装置のガラス旋盤に両端を支持し回転させた。次に、ガス供給用石英管を2本平行に並べてセットし、そのうち1本を軸方向に移動出来る様にして、以下の工程でブリフォームを作製した。以下の工程でブリフォームを作製した。

1) スタート石英管内に $C_2F_6$ ガス20sccmを供給し、酸水素バーナーで約1500℃で加熱して石英管内をエッチング洗浄した。

2) ガス供給用石英管のうち軸方向に移動できる方を原料ガス供給用石英管とし、これを介して、酸素ガス $O_2$  (500sccm)とともに、クラッド層の原料ガスである $SiCl_4$  (400sccm)、 $SiF_4$  (400sccm)ガスをスタート石英管内に供給した。又、噴出口をスタート石英管の上端に固定したもう一つの石英管を介して酸素ガス $O_2$  (300sccm)、 $He$  (1000sccm)を雰囲気制御ガスとして供給した。

3) このスタート石英管の外壁を酸水素炎で約1600℃に加熱することにより、スタート石英管内のガラス原料が熱酸化反応でガラス微粒子として内壁に堆積した。

4) 酸水素炎と原料ガス供給用石英管の噴出口の間隔を常に20cmに保ちつつ両者を軸方向に5回繰り返し繰引してスタート管内に多層状にクラッドガラス層を堆積した。

5) 前記スタート石英管内に、原料ガス供給用石英管を介して $SiCl_4$  (200sccm)、 $GeCl_4$  (100sccm)、 $O_2$  (400sccm)ガスを石英管内に流し、酸水素炎と原料ガス供給用石英管を4)と同様に1回繰引して、約1300℃で多孔質コア層を堆積した。

6) 塩化エルビウム( $ErCl_3 \cdot 6H_2O$ ): 0.015mol、塩化アルミニウム( $AlCl_3$ ): 0.5molをエタノール1Lに溶解させた液体を調合した。

7) 前記5)の多孔質コア層を形成した石英管内に、原料ガス供給用石英管を介して、2(cc)/minの噴霧速度で前記溶液を供給し、石英管内を1(min)間で噴霧ノズルを往復させた後、液の供給を停止した。

8)  $Cl_2$  (70sccm)ガスをスタート石英管内に供給しながら、約1000℃でバーナー加熱を繰り返して管内を乾燥した。

9)  $O_2$  (70sccm)、 $He$  (1500sccm)ガスを雰囲気ガス供給用石英管からスタート石英管内に供給して、酸水素炎を4回繰引して、約1800℃でコア層を透明ガラス体に焼結

した。

10)  $O_2$  (400sccm)ガスを流し、酸水素炎を4回繰引して、約2000℃で高温加熱しながら石英管を中実化してブリフォームロッドを作製した。

【0037】上記の工程によって得られたブリフォームから作製された増幅用シングルモードファイバーの特性の測定結果を表3に示す。得られたファイバーの特性に、ファイバー位置による変動が無く、ブリフォームの段階で、軸方向に均質・一様にコア及びクラッド層が形成されていることが確認された。又、 $Er$ 濃度分布の測定結果を表3に示す。ファイバーの場所によらずコア内に均質に $Er$ イオンが添加されていることが確認された。クラッド/コア層の界面で若干 $Er$ 濃度に広がりがあるのは、形成したクラッド内へのイオンの拡散が生じているためである。又、このファイバーを使って作製された増幅器は使用したファイバーの場所によらず増幅特性は一定しており、全て仕様を満たすものであった。一方上記工程の繰引において、原料ガス供給用石英管をスタート管の一端に固定したまま原料ガスを流して堆積・焼結したものは、表3で示される様に、ファイバー線引きの前半部から後半に至るに従い伝播特性やコア径が少しずつ変動していることが認められた。又、表3に示される様に、コア層内の $Er$ 濃度はファイバーの場所に依存しており線引き後部、従ってブリフォーム作製時のガス上流側程 $Er$ イオンが多く添加されていることが確認された。又、作製された増幅器は用いたファイバーによって増幅特性が若干異なっており特に後部のファイバーを用いたものは、仕様を満たさないものであった。

#### 【0038】実施例 3

10 外径25mm、内径21mm、長さ1mの石英管をスタート管としてMVD装置のガラス旋盤に両端を支持し回転させた。次に、2重管からなるガス供給用石英管のうち、内管を軸方向に移動できる様セットし、以下の工程でブリフォームを作製した。

1) スタート石英管内に、 $C_2F_6$ ガス20sccmを供給し、酸水素バーナーで約1500℃で加熱して石英管内をエッチング洗浄した。

2) スタート石英管内に、ガス供給用石英管のうち軸方向に移動できる内管を介して、酸素ガス $O_2$  (500sccm)とともに、クラッド層の原料ガスである $SiCl_4$  (400sccm)、 $SiF_4$  (400sccm)ガスを供給した。又スタート石英管の片端に固定された外管から雰囲気調整ガスとして酸素ガス $O_2$  (100sccm)、 $He$  (1000sccm)を供給した。

3) このスタート石英管の外壁を酸水素炎で約1600℃に加熱することにより、スタート石英管内のガラス原料が熱酸化反応でガラス微粒子として内壁に堆積した。

4) 酸水素炎とガス供給用石英管の内管の噴出口の間隔を常に20cmに保ちつつ両者を軸方向に1回繰り返し繰引してスタート管内に多層状にクラッドガラス層を堆積した。

5) 前記スタート石英管内に、 $\text{SiCl}_4$  (200sccm)、 $\text{GeCl}_4$  (500sccm)、 $\text{O}_2$  (250sccm)ガスを石英管内管から、 $\text{O}_2$  (100sccm)ガスを外管から供給した。

6) 酸水素炎とガス供給用石英管内管を4)と同様に6回掃引して、約1300°Cで多孔質コア層を堆積した。

7) 塩化ネオジム( $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ):  $0.015\text{mol}$ 、塩化アルミニウム( $\text{AlCl}_3$ ):  $0.5\text{mol}$ をエタノール1Lに溶解させた液体を調合した。

8) 前記6)の多孔質コア層を形成した石英管内に、原料ガス供給用石英管を介して7(cc)/minの噴霧速度で前記溶液を供給し、石英管内を1(min)間噴霧ノズルを往復させた後、液の供給を停止した。

9)  $\text{Cl}_2$  (70sccm)ガスをスタート石英管内に供給しながら、約1000°Cでバーナー加熱を繰り返して管内を乾燥した。

10) 石英管内に、 $\text{O}_2$  (70sccm)、 $\text{He}$  (1500sccm)ガスを外管から雰囲気調整ガスとして供給して、酸水素炎を4回掃引して、約1800°Cでコア層を透明ガラス体に焼結した。

11) 外管から $\text{O}_2$  (400sccm)ガスを流し、酸水素炎を4回掃引して、約2000°Cで高温加熱しながら石英管を中実化してプリフォームロッドを作製した。

【0039】上記の工程によって得られたプリフォームから作製されたマルチモードファイバーの特性の測定結果を表3に示す。得られたファイバーの特性に、ファイバー位置による変動が無く、プリフォームの段階で、軸方向に均質・一様にコア及びクラッド層が形成されていることが確認された。又、Nd濃度分布の測定結果を表3に示す。ファイバーの場所によらずコア層内に均質にNdイオンが添加されていることが確認された。クラッド/コア層の界面で若干Nd濃度に広がりがあるのは、形成したクラッド内へのイオンの拡散が生じているためである。又、このファイバーを使って作製されたレーザー発振器は使用したファイバーの場所によらず発振特性は一定しており、全て仕様を満たすものであった。一方上記工程の掃引において、原料ガス供給用石英管をスタート管の一端に固定したまま原料ガスを流して堆積・焼結したものは、表3で示される様に、ファイバー線引きの前半部から後半に至るに従い伝播特性やコア径が少しずつ変動していることが認められた。又、表3に示される様に、コア層内のNd濃度はファイバーの場所に依存しており線引き後部、従ってプリフォーム作製時のガス上流側Ndイオンが多く添加されていることが確認された。

又、作製されたレーザー発振器は用いたファイバーによって発振特性が若干異なり特に後部のファイバーを用いたものは、仕様を満たさないものであった。

#### 【0040】実施例 4

外径25mm、内径21mm、長さ1mの石英管をスタート管としてMCVD装置のガラス旋盤に両端を支持し回転させ、図4に示すように噴出口から約25cm手前が、発光物質である

Ndキレートを含む粉末を充填するための膨らみ8を有する原料ガス供給管6を軸方向に移動できる様にセットし、以下の工程でプリフォームを作製した。

1) スタート石英管内に、 $\text{C}_2\text{F}_6$ ガス20sccmを供給し、酸水素バーナーで約1500°Cで加熱して石英管内をエッチング洗浄した。

2) スタート石英管内に、原料ガス供給用石英管を介して、酸素ガス $\text{O}_2$  (500sccm)とともに、クラッド層の原料ガスである $\text{SiCl}_4$  (400sccm)、 $\text{SiF}_4$  (400sccm)、 $\text{Cl}_2$  (70sccm)、 $\text{He}$  (1500sccm)ガスを供給した。又、噴出口手前の膨らんだ部分(8)にNdキレートを含む粉末を充填した。

3) このスタート石英管の外壁を酸水素炎で約1800°Cに加熱することにより、原料ガス供給用石英管スタート石英管内のNdキレートを含む粉末が気化し原料ガスとともに熱酸化反応でガラス微粒子として内壁に堆積した。

4) 酸水素炎と原料ガス供給用石英管の噴出口の間隔を常に20cmに保ちつつ両者を軸方向に5回繰り返して掃引してスタート管内に多層状にクラッドガラス層を堆積した。

5)  $\text{O}_2$  (400sccm)ガスを流し、4)と同様に酸水素炎と原料ガス供給用石英管を4回掃引して、約2000°Cで高温加熱しながら中空のままプリフォームロッドを作製した。

【0041】上記の工程によって得られたプリフォームを線引きしたところクラッドにNdがドーパされた中空ファイバーが得られた。このファイバーの特性は表3に示す様に、ファイバー位置による変動が無く、プリフォームの段階で、軸方向に均質・一様にクラッド層が形成されていることが確認された。又、Nd濃度分布の測定結果を表3に示す。ファイバーの場所によらずクラッドの内側2mm厚さの層に均質にNdイオンが添加されていることが確認された。又、中空部分は1mmφであった。一方上記工程の掃引において、原料ガス供給用石英管をスタート管の一端に固定したまま原料ガスを流して堆積・焼結したものは、表3で示される様に、ファイバー線引きの前半部から後半に至るに従い伝播特性やNd含有部の厚みが少しずつ変動していることが認められた。又、表3に示される様に、クラッド層内のNd濃度はファイバーの場所に依存しており線引き後部、従ってプリフォーム作製時のガス上流側Ndイオンが多く添加されていることが確認された。線引き前部と後部のファイバーは、仕様を満たさないものであった。

#### 【0042】実施例 5

外径25mm、内径21mm、長さ1mの石英管をスタート管としてMCVD装置のガラス旋盤に両端を支持し回転させた。次に、3本の原料供給用石英管のうち、2本(1本は原料ガス供給用、1本はNd供給用)を軸方向に移動できる様にセットし、以下の工程でプリフォームを作製した。

1) スタート石英管内に、 $\text{C}_2\text{F}_6$ ガス20sccmを供給し、酸水素バーナーで約1500°Cで加熱して石英管内をエッチン

グ洗浄した。

2) スタート石英管内に、ガス供給用石英管のうち1本の可動管を介して、酸素ガス $O_2$  (500sccm)とともに、クラッド層の原料ガスである $SiCl_4$  (400sccm)、 $SiF_4$  (400sccm)ガスを供給した。又スタート石英管の片端に固定された管から雰囲気調整ガスとして $Q_2$  (100sccm)ガスを供給した。

3) このスタート石英管の外壁を酸水素炎で約1300°Cに加熱することにより多孔質クラッド層を堆積した。

4) 酸水素炎と原料ガス供給用石英管の内管の噴出口の間隔を常に20cmに保ちつつ両者を軸方向に1回繰り返し掃引してスタート管内に多孔質クラッド層を堆積した。

5) 塩化ネオジウム( $NdCl_3 \cdot 6H_2O$ ): 0.015mol、塩化アルミニウム( $AlCl_3$ ): 0.5molをエタノール1Lに溶解させた液体を調合した。

6) 前記5)の多孔質クラッド層を形成した石英管内にNd供給用可動石英管を挿入し、7(cc)/minの噴霧速度で前記溶液を供給し、石英管内を1(min)間で往復させた後、液の供給を停止した。

7)  $Cl_2$  (70sccm)ガスをスタート石英管内に供給しながら、約1000°Cでバーナー加熱を繰り返して管内を乾燥した。

8)  $O_2$  (70sccm)、 $He$  (1500sccm)ガスを固定管から石英管内に供給して、酸水素炎4回掃引して、約1800°Cでコア層を透明ガラス体に焼結した。

9) 前記スタート石英管内に、 $SiCl_4$  (200sccm)、 $GeCl_4$  (200sccm)、 $O_2$  (250sccm)ガスを原料ガス供給用石英管から、 $O_2$  (100sccm)ガスを固定管から供給した。

10) 酸水素炎とガス供給用石英管内管を4)と同様に4回掃引して、約1300°Cで多孔質コア層を堆積した。

11) 5)と同様にネオジウムの原料液を調合し、10)の多孔質コア層を形成した石英管内にNd供給用可動石英管を挿入し、6)と同様に前記溶液を供給した。

12)  $Cl_2$  (70sccm)ガスをスタート石英管内に供給しながら、約1000°Cでバーナー加熱を繰り返して管内を乾燥した。

13)  $O_2$  (70sccm)、 $He$  (1500sccm)ガスを固定管から石英管内に供給して、酸水素炎4回掃引して、約1800°Cでコア層を透明ガラス体に焼結した。

14)  $O_2$  (400sccm)ガスを固定管から流し、酸水素炎4回掃引して、約2000°Cで高温加熱しながら石英管を中実化してブリフフォームロッドを作製した。

【0043】上記の工程によって得られたブリフフォームから作製されたファイバーの特性の測定結果を表3に示す。得られたファイバーの特性に、ファイバー位置による変動が無く、ブリフフォームの段階で、軸方向に均質・一様にコア及びクラッド層が形成されていることが確認された。又、Nd濃度分布の測定結果を表3に示す。ファイバーの場所によらずクラッド及びコア層内に均質にNdイオンが添加されていることが確認された。一方上記工

程の掃引において、原料ガス供給用石英管をスタート管の一端に固定したまま原料ガスを流して堆積・焼結したものは、表3で示される様に、ファイバー線引きの前半部から後半に至るに従い屈折特性やコア径、Nd含有部分のクラッド層厚みが少しずつ変動していることが認められた。又、表3に示される様に、クラッド及びコア層の両方ともNd濃度はファイバーの場所に依存しており線引き後部、従ってブリフフォーム作製時のガス上流側Ndイオンが多く添加されていることが確認された。特に後部のファイバーは、仕様を満たさないものであった。

#### 【0044】実施例 6

外径25mm、内径21mm、長さ1mの石英管をスタート管としてMVD装置のガラス旋盤に両端を支持し回転させた。次に、3本のガス供給用石英管を準備し、うち2本は軸方向に移動できる様にセットし、又これら可動管のうち1本は実施例4の様に噴出口から約25cm手前を彫らませ、以下の工程でブリフフォームを作製した。

1) スタート石英管内に $C_2F_6$ ガス20sccmを供給し、酸水素バーナーで約1500°Cで加熱して石英管内をエッチング洗浄した。

2) スタート石英管内に、原料ガス供給用石英管のうち彫らませて無い方の可動管を介して、酸素ガス $O_2$  (500sccm)とともに、クラッド層の原料ガスである $SiCl_4$  (400sccm)、 $SiF_4$  (400sccm)ガスを供給した。又スタート石英管の片端に固定された雰囲気調整ガス供給管から酸素ガス $O_2$  (100sccm)、 $He$  (1500sccm)を供給した。

3) このスタート石英管の外壁を酸水素炎で約2000°Cに加熱することにより、スタート石英管内のガラス原料が熱酸化反応で内壁にガラス化した。

4) 酸水素炎と原料ガス供給用石英管の内管の噴出口の間隔を常に20cmに保ちつつ両者を軸方向に1回繰り返し掃引してスタート管内に透明なクラッドガラス層を焼結した。

5) 次にもう一つの可動石英管内の、彫らんだ部分にNdキレートを含む粉末を充填した。又、コア層の原料ガスである $SiCl_4$  (400sccm)、 $GeCl_4$  (800sccm)、 $O_2$  (250sccm)ガスを彫らんで無い方の可動石英管から、 $O_2$  (100sccm)ガスを固定管から供給した。

6) このスタート石英管の外壁を酸水素炎で約1800°Cに加熱することにより、原料ガス供給用石英管内のNdキレートを含む粉末が気化し原料ガスとともに熱酸化反応でガラス微粒子として内壁に堆積した。

7) 酸水素炎と2本の可動原料ガス供給用石英管の噴出口の間隔を常に20cmに保ちつつ両者を軸方向に9回繰り返し掃引してスタート管内に多層状にコアガラス層を堆積した。

8) 固定管から $O_2$  (400sccm)ガスを流し、酸水素炎を4回掃引して、約2000°Cで高温加熱しながら石英管を中実化してブリフフォームロッドを作製した。

【0045】上記の工程によって得られたブリフフォーム

から作製されたマルチモードファイバーの特性の測定結果を表3に示す。得られたファイバーの特性に、ファイバー位置による変動が無く、プリフォームの段階で、軸方向に均質・一様にコア及びクラッド層が形成されていることが確認された。又、少ない操作でコア径が40 $\mu$ m、Nd濃度が2000ppmと多量に添加することが出来た。Nd濃度分布の測定結果を表3に示す。ファイバーの場所によらずコア層内に均質にNdイオンが添加されていることが確認された。クラッド/コア層の界面で若干Nd濃度の拡散が生じているためである。又、このファイバーを使って作製されたレーザー発振器は使用したファイバーの場所によらず発振特性は一定しており、全て仕様を満たすものであった。一方上記工程の帰引において、原料ガ\*

\*ス供給用石英管をスタート管の一端に固定したまま原料ガスを流して堆積・焼結したもの。表3で示される様に、ファイバー線引きの前半部から後半に至るに従い伝播特性やコア径が少しずつ変動していることが認められた。又、表3に示される様に、コア層内のNd濃度はファイバーの場所に依存しており線引き後部、従ってプリフォーム作製時のガス上流側側Ndイオンが多く添加されていることが確認された。又、作製されたレーザー発振器は用いたファイバーによって発振特性が若干異なり特に前部と後部のファイバーを用いたものは、仕様を満たさないものであった。

【0046】

【表1】

実施例		1	2	3
管		1、	2、平行	2、二重管
			①可動、②固定	①内可動②外固定
	発光物質	無し	Er液	Nd液
ファイバー	添加法	—	スプレー法	スプレー法
		S.M.	S.M.	M.M.
	用途	伝送	増幅用	laser発振用
クラッド	原料	SiCl <sub>4</sub> (400) SiF <sub>4</sub> (400) O <sub>2</sub> (1000)	①SiCl <sub>4</sub> (400) SiF <sub>4</sub> (400) O <sub>2</sub> (500)	①SiCl <sub>4</sub> (400) SiF <sub>4</sub> (400) O <sub>2</sub> (500)
	雰囲気ガス	—	—	—
	堆積条件	—	—	—
	添加物	—	—	—
	添加法	—	—	—
	乾燥ガス	—	—	—
	焼結ガス	—	②O <sub>2</sub> (300) He(1000)	②O <sub>2</sub> (100) He(1000)
	条件	1600℃ 5回	1600℃ 5回	1600℃ 1回
	原料	SiCl <sub>4</sub> (200) GeCl <sub>4</sub> (200) Cl <sub>2</sub> (70) He(1500) O <sub>2</sub> (400)	①SiCl <sub>4</sub> (200) GeCl <sub>4</sub> (100) O <sub>2</sub> (400)	①SiCl <sub>4</sub> (200) GeCl <sub>4</sub> (500) O <sub>2</sub> (250)
	雰囲気ガス	—	②O <sub>2</sub> (300)	②O <sub>2</sub> (100)
コア	堆積条件	—	1300℃ 1回	1300℃ 6回
	添加物	—	①ErCl <sub>3</sub> 0.015mol AlCl <sub>3</sub> 0.5mol エタノール1l	①NdCl <sub>3</sub> 0.015mol AlCl <sub>3</sub> 0.5mol エタノール1l
	添加法	—	2cc/min, 1min.	7cc/min, 1min.
	乾燥ガス	—	②Cl <sub>2</sub> (70) 1000℃	②Cl <sub>2</sub> (70) 1000℃
	焼結ガス	—	②O <sub>2</sub> (70) He(1500)	②O <sub>2</sub> (70) He(1500)
	焼結条件	1800℃ 1回	1800℃ 4回	1800℃ 4回
	ガス	O <sub>2</sub> (400)	②O <sub>2</sub> (400)	②O <sub>2</sub> (400)
	作製条件	2000℃ 4回	2000℃ 4回	2000℃ 4回
	中実化	—	—	—
	—	—	—	—

【0047】

50 【表2】

実施例	4	5	6
管	1 膨らみ有り	3、平行 ①原料可②Nd可 動③雰囲気固定	3、平行 ①原料可②Nd膨 らみ可③固定
添加物質	Ndキレート粉末	Nd源	Ndキレート粉末
添加法	気相	スプレー法	気相
ファイバー	S.M.、中空、 クラッドコア	S.M.、 コア・クラッドコア	M.M. core太、NJ線
用途	laser発振用	laser発振用	laser発振用
クラッド	原料	①SiCl <sub>4</sub> (400) SiF <sub>4</sub> (400) O <sub>2</sub> (500) Cl <sub>2</sub> (70) He(1500)	①SiCl <sub>4</sub> (400) SiF <sub>4</sub> (400) O <sub>2</sub> (500)
	雰囲気ガス	—	②O <sub>2</sub> (100)
	焼結条件	—	1300℃ 1回
	添加物	Ndキレート粉末	②NdCl <sub>3</sub> 0.015mol AlCl <sub>3</sub> 0.5mol エタノールII
	添加法	気相	7cc/min, 1min.
	乾燥ガス	—	③Cl <sub>2</sub> (70) 1000℃
	焼結ガス	—	③O <sub>2</sub> (70) He(1500)
コア	条件	1800℃ 5回	2000℃ 2回
	原料	—	①SiCl <sub>4</sub> (200) GeCl <sub>4</sub> (200) O <sub>2</sub> (400)
	雰囲気ガス	—	③O <sub>2</sub> (300)
	焼結条件	—	1300℃ 4回
	添加物	—	②NdCl <sub>3</sub> 0.015mol AlCl <sub>3</sub> 0.5mol エタノールII
	添加法	—	7cc/min, 1min.
	乾燥ガス	—	③Cl <sub>2</sub> (70) 1000℃
中実化	乾燥ガス	—	③O <sub>2</sub> (70) He(1500)
	焼結条件	—	1800℃ 4回
	ガス	O <sub>2</sub> (400)	③O <sub>2</sub> (400)
中実化	作製条件	2000℃ 2回中空	2000℃ 4回

実施例	1	2	3	4	5	6
fiber設計	1.5 $\mu\text{m}$ S.M.*	1.5 $\mu\text{m}$ S.M.	M.M.*	1.08 $\mu\text{m}$ S.M.	1.08 $\mu\text{m}$ S.M.	M.M.

\* S.M.: single mode, M.M.: multi mode

## 本発明の方法

単位	core径/ $\mu\text{m}$	NA	cut-off/ $\mu\text{m}$	希土類/ppm	仕様
単・中	6.70	0.170	5.20	20.00	core径(径) 5.00
幅・幅	0.170	0.220	0.270	0.155	0.200
幅・幅	1.49	1.49	7.05	1.01	1.02
幅・幅	10000	14000	9000	10000	20000
幅・幅	線引き部全て	線引き部全て	線引き部全て	線引き部全て	線引き部全て
幅・幅	満たす	満たす	満たす	満たす	満たす

## 従来法

単位	core径/ $\mu\text{m}$	NA	cut-off/ $\mu\text{m}$	希土類/ppm	仕様
単・中	6.60	0.170	5.10	18.00	core径(径) 4.90
幅・幅	0.170	0.220	0.270	0.154	0.200
幅・幅	1.47	1.47	6.35	0.87	0.99
幅・幅	11000	14000	8700	10000	17000
幅・幅	6.70	0.170	5.20	20.00	core径(径) 5.00
幅・幅	0.170	0.220	0.270	0.155	0.200
幅・幅	1.49	1.49	7.05	1.01	1.02
幅・幅	10000	14000	9000	10000	20000
幅・幅	6.80	0.170	5.30	21.00	core径(径) 5.20
幅・幅	0.170	0.220	0.260	0.155	0.200
幅・幅	1.51	1.52	7.13	1.07	1.10
幅・幅	10000	15000	7000	10000	22000
幅・幅	線引き部全て	線引き部全て	線引き部全て	線引き部全て	線引き部全て
幅・幅	満たす	満たす	満たす	満たす	満たす

【0049】

【発明の効果】本発明によれば、ガラス(光)ファイバー母材、特にコア及び/又はクラッドに発光物質が含まれるガラス(光)ファイバー母材の作製においてその長手方向のガラス組成変動及び発光物質の濃度分布を生じさせることなくガラス(光)ファイバー母材の作製が可能となる。したがって、これまで、MVD法で作製されたプリフォームを線引きして得られたファイバーは組成や発光物質の濃度、従ってファイバー特性や発光特性の場所依存性があつたが、本方法によれば同一母材からは場所依存

性無く均一組成・均一構造のファイバーを作製することができるようになるので、ファイバーの特性安定化・歩留まり向上・再現性向上が可能となり生産性が向上する。又、ファイバー構造が一様であるため構造の変動により生じる伝播損失を削減出来、より低損失でレーザー活性物質の発光効率の高いガラス組成を探索する領域が広がる。この際、プリフォーム作製に用いる原料ガスは従来のもので十分である。又、本方法は、従来のMVD設備の中で原料ガス供給系のみを変更することにより達成されるので、安価な設備のもとで(安全に)作業を行うことが

できる。

【図面の簡単な説明】

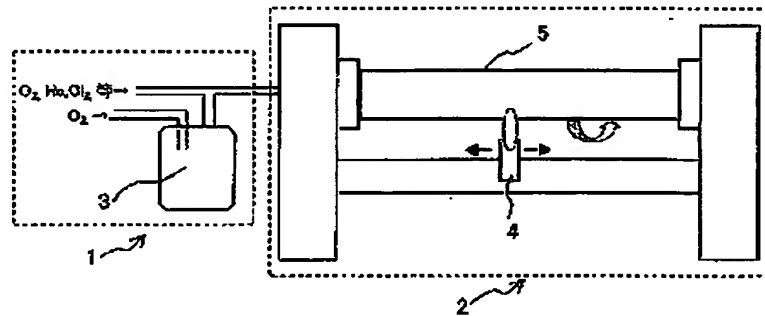
【図1】従来のMCVD法で用いられている装置の概略図。

\* 【図2】本発明の方法で用いられる装置の概略図。

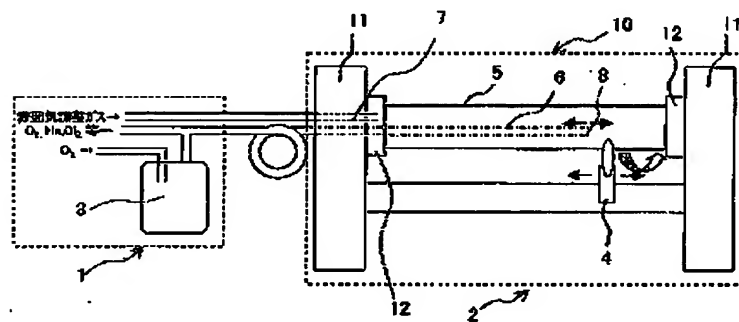
【図3】本発明の方法で用いられる装置の概略図。

\* 【図4】本発明の方法で用いられる装置の概略図。

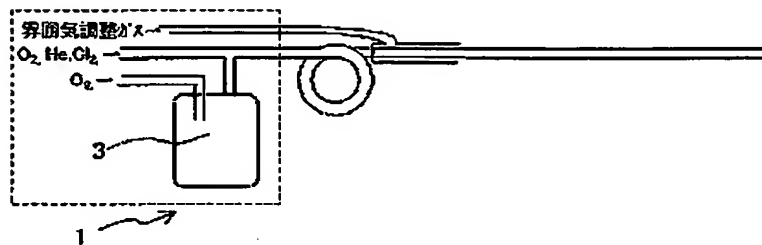
【図1】



【図2】

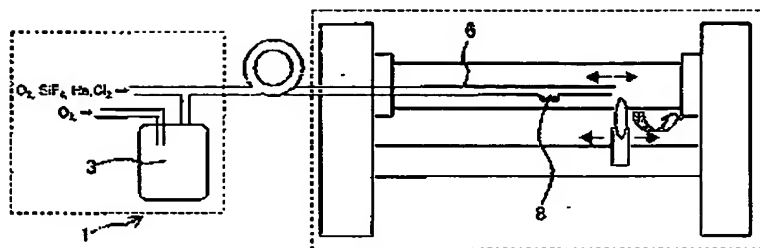


【図3】





【図4】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**